



## INK JET RECORDING INK

Patent Number: JP8053639  
Publication date: 1996-02-27  
Inventor(s): KUBOTA KAZUhide; others: 01  
Applicant(s):: SEIKO EPSON CORP  
Requested Patent: ☐ JP8053639  
Application Number: JP19940188266 19940810  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D11/00 ; C09D11/02  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain an ink jet recording ink which does not undergo any change in hue even when stored for a long time in a state packed into an ink cartridge provided with an ink absorbent and can form a composite black of Yellow, Magenta and Cyan inks which is a real black.

**CONSTITUTION:** This ink comprises Acid Blue 9 as a Cyan dye, Acid Red 52 and Acid Red 289 as a Magenta dye and Direct Yellow 86 and Direct Yellow 132 as a Yellow dye, the amounts of these dyes being each 0.3-3.0wt.%, and containing 0.05-0.5wt.% triethanolamine.

RECEIVED  
NOV - 5 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53639

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z			
11/02	P T G			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-188266

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22) 出願日 平成6年(1994)8月10日

(72) 発明者 窪田 和英

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 竹本 清彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【目的】 インク吸収体を備えたインクカートリッジに充填後、長期保存をしても色相変化を起こさず、イエロー、マゼンタ、シアンインクのコンボジットブラックの色調がリアルブラックとなるインクジェット記録用インクの提供。

【構成】 シアン染料にアシッドブルー9、マゼンタ染料にアシッドレッド52、アシッドレッド289、イエロー染料にダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー132を各々0.3~3.0重量%の範囲で含有し、かつトリエタノールアミンを0.05~0.5重量%の範囲で含有するインクジェット記録用インク。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インク吸収体であるポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジに充填したインクジェット記録用インクにおいて、

トリエタノールアミンを0.05～0.5重量%の範囲で含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 シアン染料としてアシッドブルー9、マゼンタ染料としてアシッドレッド52、アシッドレッド289、イエロー染料としてダイレクトイエロー86、  
ダイレクトイエロー132を各々0.3～3.0重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインクジェット記録用インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にインクジェット記録方式に使用するインクとしては、主に各種の水溶性染料または顔料を水または水と各種有機溶剤からなる液媒体に溶解または分散させたものが知られており、これらのインクが実用化されている。インクジェット記録用インクに要求される基本特性は、ノズルの目詰まりを起こさず安定した印字が行え、また長期間に渡ってインクの組成および物性が変化しない事である。カラーインクジェット記録用インクは従来のモノクロインクで要求されてきた前記特性を満足する事はもちろんであるが、加えて良好な色再現性や長期間保存した後のインクの色相が変化しない事などが新たに要求される。現在、実用化されているインクジェット記録装置に使用されているインクジェット記録用インクは、インク吸収体を有するインクカートリッジに予め充填されてから使用するものが多く、インク吸収体に充填された後のインクがインクカートリッジから記録ヘッドへと供給されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般にインク吸収体にはポリウレタンフォームが用いられており、ポリウレタンフォームはポリオールとイソシアネートの反応に発泡剤、触媒、整泡剤、着色剤、添加剤等を加えて発泡、その後加熱して製造される。特開平5-38816号公報記載のように、インクジェット記録用インクをポリウレタンフォームに充填した場合、インクの種類によってはフォーム溶出物によってインクの物性値が変化し、印字が滲むなどの印字劣化が起きる。この対策としては特開平5-16385号公報記載のように有機溶剤でフォームを洗浄する方法などが考案されているが、カラーインクジェット記録用インクにおいては洗浄後のポリウレタンフォームを使用しても充填後のインクを長期間放置するとインクの色相が変化し、印字品質が劣化するとい

2

う課題がある。加えて、従来のカラーインクジェット記録用インクはイエロー、マゼンタ、シアンインクを同量のインク量で重ねて印字したコンボジットブラックがリアルブラックの色調にならないという課題もある。

【0004】 本発明の目的は、インク吸収体としてポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジに充填、長期保存後のカラーインクジェット記録用インクの色相が変化せず、良好な色再現性を示すとともにイエロー、マゼンタ、シアンインクを同量で重ねて印字したコンボジットブラックの色調がリアルブラックとなるインクジェット記録用インクを提供することにある。

【0005】 本発明の他の目的は、インク吸収体としてポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジに充填後、長期保存したインクの色相変化を押さえることで、長期間にわたって良好な色再現性を示すとともにイエロー、マゼンタ、シアンインクを重ねることで実現するコンボジットブラックの色調がリアルブラックとなるインクジェット記録用インクを実現することが目的である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような課題を解決し、目的を達成するもので、インク吸収体であるポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジに充填したインクジェット記録用インクにおいて、トリエタノールアミンを0.05～0.5重量%の範囲で含有することを特徴とし、更にシアン染料としてアシッドブルー9、マゼンタ染料としてアシッドレッド52、アシッドレッド289、イエロー染料としてダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー132を各々0.3～3.0重量%の範囲で含有することを特徴としている。

【0007】 インクカートリッジ充填後のインクのpHが酸性になると色相変化のほかにインクジェット記録装置のヘッド部材を腐食するため、カートリッジ充填後、長期保存したインクのpHは7.0～8.5が好ましい。その為に本発明では、トリエタノールアミンの添加量は0.05～0.5重量%、好ましくは0.1～0.5重量%の範囲とする。

【0008】 本発明のインクジェット記録用インクには請求項2記載の水溶性染料を溶解させる液媒体として純水および水溶性有機溶媒が使用できる。例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノエチル（またはブチル）

3

エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（またはブチル）エーテル等の多価アルコールの低級モノアルキルエーテル類、トリエチレングリコールジメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類等が挙げられ、上記の媒体は単独でも混合物としても使用できる。更に脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、各種防腐剤等を添加可能である。

【0009】

【作用】本発明によりインク吸収体としてポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジに充填後、長期保存しても色相変化を起こさず、同量のイエロー、マゼンタ、シアンインクを重ねるコンボジットブラックの色調がリアルブラックとなるインクジェット記録用インクが実現できる。

【0010】

【実施例】以下、実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明する。インク組成は全量が100になるように純水を加えるものであり、以下に示す割合は全て重量基準である。

【0011】実施例1

(シアンインク)

アシッドブルー9	2.0%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	17%
トリエタノールアミン	0.1%
サーフィノール465	0.8%
(界面活性剤：日信化学製)	
Proxel XL2	0.3%
(防腐剤：ZENECA社)	
純水	残量
(マゼンタインク)	
アシッドレッド52	1.0%
アシッドレッド289	0.4%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	18%
トリエタノールアミン	0.1%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(イエローインク)	

4

ダイレクトイエロー86	0.8%
ダイレクトイエロー132	1.2%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	16%
トリエタノールアミン	0.1%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
実施例2	
(シアンインク)	
アシッドブルー9	2.5%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	17%
トリエタノールアミン	0.5%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(マゼンタインク)	
アシッドレッド52	0.6%
アシッドレッド289	0.8%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	18%
トリエタノールアミン	0.5%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(イエローインク)	
ダイレクトイエロー86	0.5%
ダイレクトイエロー132	1.0%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	16%
トリエタノールアミン	0.5%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
実施例3	
(シアンインク)	
アシッドブルー9	3.0%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	17%
トリエタノールアミン	0.05%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(マゼンタインク)	

50

(4)

特開平8-53639

アシッドレッド52	0.8%
アシッドレッド289	0.6%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	18%
トリエタノールアミン	0.05%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(イエローインク)	
ダイレクトイエロー86	0.3%
ダイレクトイエロー132	0.8%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10%
ジエチレングリコール	16%
トリエタノールアミン	0.05%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
比較例1	
(シアンインク)	
ダイレクトブルー87	2.5%
グリセリン	10%
ジエチレングリコール	15%
トリエタノールアミン	0.8%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(マゼンタインク)	
アシッドレッド52	0.7%
アシッドレッド249	0.7%
グリセリン	10%
ジエチレングリコール	16%
トリエタノールアミン	0.8%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(イエローインク)	
アシッドイエロー23	0.5%
グリセリン	10%
ジエチレングリコール	14%
トリエタノールアミン	0.8%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
比較例2	
(シアンインク)	

*ダイレクトブルー87	2.0%
グリセリン	10%
ジエチレングリコール	15%
トリエタノールアミン	0.01%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(マゼンタインク)	
アシッドレッド52	0.5%
アシッドレッド249	1.0%
グリセリン	10%
ジエチレングリコール	16%
トリエタノールアミン	0.01%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量
(イエローインク)	
アシッドイエロー23	0.7%
グリセリン	10%
ジエチレングリコール	14%
トリエタノールアミン	0.01%
サーフィノール465	0.8%
Proxel XL2	0.3%
純水	残量

上記実施例1～3および比較例1～2に示した組成のインクを用いて以下の評価を行った。

#### 【0012】評価1 色相変化

実施例1～3、比較例1～2で得られた初期インクおよびポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジに充填し、70℃の環境に30日間放置したインクをセイコーエプソン製カラーインクジェットプリンターMJ-700V2Cを用い印字し、色相評価を行った。

#### 【0013】評価方法

上記インクおよび評価機を用い、普通紙上にイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、レッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)のベタ(100% duty)印字画像(3cm×3cm)を行った。色相評価はベタ印字画像の色再現性をMacbeth CE-7000分光光度計(Macbeth製)で測定し、CIEで規定されている色差表示法のL\*a\*b\*表色系および実施例1～3の初期インクを用いて印字したベタ印字画像の色相を基準にし、環境放置後のインクとの色差を求め、インクの色相変化を以下の基準で評価した。なお色差は次式で定義される。

#### 【0014】

#### 【数1】

\*

$$\text{色差: } \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

【0015】 $\Delta E^*_{ab}$ が

50 未満…基準と目視比較で全く差がない。

2以上3未満…基準と目視比較でほとんど差がない。

3以上…基準と目視比較で差が認識できる。

【0016】色相評価に使用した評価紙は以下の通りである。

試験紙

Neenah Bond (Kimberly-Clark社製記録紙)

…酸性紙

Xerox-P (富士Xerox (株) 社製記録用紙)

…中性紙

Canon Dry (キャノン販売 (株) 社製記録用紙) …酸性紙

EPP (エプソン販売 (株) 社製記録用紙) …酸性紙

Xerox 4024 3R721 (Xerox社製記録用紙) …酸性紙

Conqueror (ArjoWiggling社製記録紙) …中性紙

評価基準

◎：評価したすべての普通紙について $\Delta E^*_{ab}$ ：2未満。

○：1種または紙種の平均で $\Delta E^*_{ab}$ ：2以上3未満。

×：1種または紙種の平均で $\Delta E^*_{ab}$ ：3以上。

【0017】評価2 印字品質評価

評価1に記した評価機、および実施例1～3および比較例1～2で得られたインクを用いて上記の普通紙に印字し、印字品質評価を行った。印字品質は以下の基準で評価した。

○：評価紙すべてにおいて単色、混色印字においてしみ無し。

×：1種以上の紙種で単色、混色印字においてしみあり。

【0018】評価3 コンボジットブラックの色相評価  
実施例1、比較例1のインクの組み合わせでコンボジットブラックの色相評価を行った。実施例1、比較例1から得られるイエロー、マゼンタ、シアンインクを1：1：1のインク量で印字することで得られるコンボジットブラックのベタ印字をコート層を有するインクジェット専用紙マットコートSE (MJ-700V2C用専用紙) 上に行い、評価1に示す方法で $a^*b^*$ 測定を行う。コンボジットブラックの評価は測定した $a^*b^*$ 値を $a^*b^*$ 座標に表示し、以下に示す式により求められる $a^*=*40$

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
印字品質	○	○	○	×	○

【0025】トリエタノールアミンを0.1重量%以上添加することで普通紙上の色相変化を押さえることができるが、添加量が0.5重量%を超えると印字しみが起き、印字品質が劣化する。

\*0、 $b^*=0$  (無彩色) からの距離の絶対値により評価した。

$$\Delta a^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

評価基準

$$\Delta a^*_{ab} \leq 10 \dots \bigcirc$$

$$\Delta a^*_{ab} > 10 \dots \times$$

【0019】評価4 間欠吐出安定性

実施例1および比較例1のインクを用い前記インクジェットプリンター、MJ-700V2Cにより15℃、湿度20%環境下で罫線パターン印字を行った後、一定時間印字を休止し、その後再び印字を行う。印字再開時の最初の1ドット目のドット抜けまたは印字曲がりの有無を観察し、ドット抜けまたは印字曲がりが観察されるまでの印字休止時間を以下の基準で評価した。

30秒以上…◎

10秒以上30秒以下…○

10秒以下…×

【0020】表1に普通紙における色相評価の結果を示す。

【0021】

【表1】

	Y	M	C	R	G	B
実施例1	◎	◎	◎	○	○	○
実施例2	◎	◎	◎	○	○	○
実施例3	◎	◎	◎	○	○	○
比較例1	◎	◎	◎	○	○	○
比較例2	×	×	×	×	×	×

【0022】トリエタノールアミンを0.1重量%以上添加したインクでは70℃の環境下に30日間放置したインクを使用しても、普通紙上のイエロー、マゼンタ、シアン、レッド、ブルー、グリーンの色相は初期インクを用いた場合とほとんど変わらず良好な色再現性を示した。

【0023】表2に印字品質の評価結果を示す。

【0024】

【表2】

【0026】表3にコンボジットブラックの色相評価結果を示す。

【0027】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
Δ <sub>1</sub> 、Δ <sub>2</sub>	8.5 ○	8.0 ○	9.2 ○	21 ×	25 ×

【0028】実施例で得られるイエロー、マゼンタ、シアンインクを用いることでコンボジットブラックの色相はリアルブラックになる。

\* 【0029】表4に間欠吐出安定性評価の結果を示す。  
【0030】  
\* 【表4】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
間欠印字 特性	イエロー	○	○	◎	○	○
	マゼンタ	◎	○	◎	×	×
	シアン	◎	◎	○	×	×

【0031】実施例に示すインクを用いることにより間欠印字特性が改善され印字安定性が向上する。

【0032】

【発明の効果】以上、本発明によりインク吸収体としてポリウレタンフォームを備えたインクカートリッジにイ

ンクを充填し、長期保存をしても色相変化を起こさず、シアン、マゼンタ、イエローインクを同量重ねて印字したコンボジットブラックがリアルブラックとなるインクジェット記録用インクが得られる。